

# EUROPEAN PATENT OFFICE

D19

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57155242  
PUBLICATION DATE : 25-09-82

APPLICATION DATE : 20-03-81  
APPLICATION NUMBER : 56039634

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : TAKANO HIROKO;

INT.CL. : C08L 23/02 C08K 5/34 C09B 57/04

TITLE : COLORANT FOR POLYOLEFIN RESIN

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare a colorant which does not cause the deformation of the molded article obtained by the coloring and molding of a polyolefin resin under melting, by heating an isoindolinone pigment in an aqueous organic solvent, thereby reducing the specific surface area.

CONSTITUTION: A colorant containing an isoindolinone pigment having a specific surface area of  $\leq 40\text{m}^2/\text{g}$  and obtained by the heat-treatment of isoindolinone pigment fine powder having a specific surface area of  $\geq 40\text{m}^2/\text{g}$  in an aqueous organic solvent obtained by mixing 100pts.wt. of a hydrophilic organic solvent with 5-200pts. preferably 10-50pts. of water. The colorant is effective for the coloring of polyethylene.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑧ 日本国特許庁 (JP)      ⑨ 特許出願公開  
**⑩ 公開特許公報 (A)**      昭57-155242

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>      識別記号      ⑫ ⑬ 公開 昭和57年(1982)9月25日  
 C 08 L 23/02      廷内整理番号 6609-4J  
 C 08 K 5/34      6911-4J  
 C 09 B 57/04      6464-4H      発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ ポリオレフィン系樹脂用着色剤

⑤ 発明者 古川直樹

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27

10

⑥ 特願 昭56-39634

⑦ 発明者 高野弘子

取手市東5-4-59

⑧ 出願 昭56(1981)3月20日

⑨ 出願人 大日本インキ化工业株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番55  
 号

⑩ 発明者 菊池義幸

古河市本町1-6-14

⑪ 発明者 安藤浩人

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27

10

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂用着色剤

2. 专利請求の範囲

比表面積4.0m<sup>2</sup>/g以上のイソイントリノン系樹脂を含有する性の有機溶剤1.0重量部に対し5.5重量部乃至2.00重量部を併合した水性有機溶剤中で加熱処理して得られる、比表面積4.0m<sup>2</sup>/g以下のイソイントリノン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂用着色剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン系樹脂特にポリエチレンの耐熱着色成形、成形品に収縮による変形を生じさせないイソイントリノン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂用着色剤に関するものである。

イソイントリノン系樹脂は耐熱性、耐熱性等各種の特徴

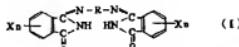
特性が優れているため各種のプラスチック材料の着色に広く使用されているが、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレンの着色剤として使用した場合には、該樹脂の結晶化成形加工時に成形品に歪み、反り、等の変形を生じせしめるために実用に供することが困難であつた。

この変形の現象は、一般に加熱結晶化されたポリオレフィン系樹脂の冷却に伴う結晶化の際、着色剤として使用した有機顔料の粒子が結晶核として動き、樹脂の結晶化を促進することにより、不均一な収縮を引き起し、全体として成形品の歪み、反り、等の変形を生じさせると考えられてゐる。また、チタンホワイト、カドミウムレンド、カドミウムエイロ等の無機顔料の使用時にはこの様な成形品の変形現象が発生せずイソイントリノン系樹脂等多くの有機顔料がこの成形品の変形を惹起する理由は、有機顔料の粒子の形状と樹脂との親和性に関連があると推定される。

## 特開昭57-155242 (2)

従来、ポリオレフィンの着色には、カドミウム系、クロム系、鉛系など毒性の強い重金属顔料が使用されてきたが、公害防止等の見地から、これら重金属顔料の使用の規制と自衛により有機顔料を採用する必要が生じ、色相、耐候性、褪色性、耐熱性等において秀れた特性を有する無害なイソイソンドリノン系顔料について、ポリオレフィン系樹脂の成形品に変形を生じさせない顔料の開発が試験されていた。

本発明者は、上記の知見に基づき独自研究した結果、B E T 法による比表面積が  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の一般式(1)で示される顔料無イソイソンドリノン系顔料



(式中、Xaは塩素原子又は異常原子、Rは芳香族基又は被素基、Xbは2.0又は1~4の整数をそれぞれ表す。)を、親水性の有機顔料100重量部(以下単に部と記す)

4.4-ジフェニレンエーテル基、4.4-ジフェニレンメタン基、1,4-ナフチレン基等の芳香族基、ビリジン-2,6-又は-2,5-イレン基、カルバゾール-3,6-イレン基等の複素環基が挙げられる。これらの基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヘロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

比表面積  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  (B E T 法)以上の前記一般式(1)で表わされるイソイソンドリノン系顔料を得る方法は、ニードー等による機械的磨碎法、顔料を保護に溶解後水中に注入析出させて微細な粒子として取り出す方法、顔料を親水性有機溶剤中で塩基と塩を形成させた後、最もしくは水で加水分解する方法(特公昭47-395665)等がすぐれると知られる。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において、要約なイソイソンドリノン系顔料を加熱処理するための親水性

K 削り水5乃至200部を混合した水性有機溶剤中で加熱処理することにより得られる比表面積  $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のイソイソンドリノン系顔料は、ポリオレフィン系樹脂の着色剤として使用した場合、着色成形品の成形収縮に伴う変形が殆んど生じない事実を見いだし、本発明を実施するに至った。

前記一般式(1)で示されるイソイソンドリノン系顔料は、既に本特許第2575552号明細書、特公昭54-1448号明細書その他の文献より公知であるが、式中Rで示される芳香族基及び被素基について、その代表的なものを示すと、1,2-, 1,3-又は1,4-フェニレン基、2,2-又は4,4-ジフェニレン基、4,4-ジフェニレンスルフイド基、4,4-ジフェニレン基、スチルベン-4,4-イレン基、ベンゾイルアニリン-4,4-イレン基、アゾベンゼン-4,4-イレン基、

アロキル基としては、メタノール、エタノール、エチレングライコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングライコールモノメタクリテート、ジエチレングライコールモノアセテート等のエチレングライコールのエスチル、エーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、トリエタノールアミン、THF等があげられ、これらが單独で、または2種以上混合して用いられる。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において親水性有機溶剤に對して混合する水の添加比率は、有機溶剤100重量部に對して水5~200重量部であり、最もしくは10~50重量部の範囲である。

水性有機溶剤の使用量には特に制限がなく、処理される顔料を容易に操作し得る程度の量であればよい。最もしく

は顔料の5~10倍量である。

親水性有機溶剤一水の混合水性有機溶剤中のイソイソドリノン系顔料の加熱剤表面積は使用する有機溶剤の種類、水との混合比率によって異なるが、通常30℃以上200℃以下が適しており、好ましくは50~90℃の範囲である。加熱処理時間は、使用する有機溶剤の種類、加熱温度によって異なるが1~5時間で十分である。

以上のような本発明の着色剤となる顔料の製造法において顔料となるイソイソドリノン系顔料の比表面積が4.0m<sup>2</sup>/g以下であつても、また処理された顔料の比表面積が4.0m<sup>2</sup>/g以上であつても、顔料の細く処理された結果、その比表面積がある程度減少された顔料は成形収率による差をいくらか改善することが確認された。しかしながら、実用上満足すべき着色成形品をねらるために、比表面積4.0m<sup>2</sup>/g以上の顔料を4.0m<sup>2</sup>/g以下に処理すること

## 特開昭57-155242(8)

が必要である。

本発明のポリオレフィン系樹脂用着色剤は、前記の如くして得られるイソイソドリノン系顔料を含有するものであり、成形品の色相や物理的強度、耐久性等を改善するため、また成形加工工程上の必要性等から、一般に使用される他の顔料、体质顔料、各種顔料助剤例えば界面活性剤、可塑剤、分散剤、分散助剤、賦型剤、帯電防止剤、硬化防止剤、紫外線吸収剤等と配合して使用することができ、更に複数色樹脂や低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン等と併用して使用することもできる。従つて、本発明に係る着色剤は、粉末状、粒状、ペレット状、ビーズ状、フレーク状、ペースト状等種々の形態で使用される。

被着色樹脂であるポリオレフィン系樹脂としては、特にグレードのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン及びこれらの変性或いは共重合樹脂等が挙げられる。

本発明に係る着色剤は、特にポリエチレン用として重要である。

次に本発明に用いられるイソイソドリノン系顔料の製造例を挙げる。

### 製造例1

比表面積6.8m<sup>2</sup>/g(BET法)のビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソイソドリノン-1-オーン-3-インデン)-2-エニレンジアミン(1.4)100部をN-メチルピロリドン700部、メタノール100部及び水200部の混合溶剤中に分散させ、80℃で5時間加熱した後、熱時離析し、十分水洗後乾燥して、比表面積2.9m<sup>2</sup>/g(BET法)の赤鉄黄色顔料9.8部を得た。

### 製造例2

比表面積5.4m<sup>2</sup>/gのビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソイソドリノン-1-オーン-3-インデン)-2-

ルエンジアミン(2.6)100部をN-メチルピロリドン600部、水200部の混合溶剤中に分散し、90℃で1時間加熱する。熱時離析し十分水洗後乾燥すると、比表面積2.5m<sup>2</sup>/gの青鉄黄色顔料9.8部が得られた。

### 製造例3

比表面積7.2m<sup>2</sup>/g(BET法)のビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソイソドリノン-1-オーン-3-インデン)-3,5-ジメチオキシビエニレンジアミン(4,4')100部をエチレングライコール700部、ビリジン100部及び水200部の混合溶剤中に分散させ、50℃で5時間加熱後、熱時離析し、十分乾燥すると比表面積(BET法)3.6m<sup>2</sup>/gの赤色顔料9.7部が得られた。この様にして得られた顔料を着色剤としてポリオレフィン系樹脂に添加着色成形したときの収率変形について以下に例をあげて説明する。両例中に於いて用いられる変形

度及び収縮率、収縮比は次の方法により測定した。

(1) 実形度

直径120mm、厚さ2mmの円板状の金型を用い、3オ

ンス インライン式射出成形機により、成形温度220

℃で円板を成形する。この円板を25℃で4時間放置

した後、平面側に壁いた円板の片方を軽くおさえ、その

反対側の反りが最大になる部位の平面からの高さ%を実

形度とする。

(2) 収縮率及び収縮比

直径140mm、横80mm、厚さ2mmの平板状の金型を用

い、5オンス インラインスクリュー式射出成形機によ

り、成形温度220℃で平板を成形する。この平板を

25℃で4時間放置した後、横方向(板幅の流れ方向)

及び横方向(板幅の流れに直角の方向)の長さを測定し、

次式に基づき横方向及び横方向の収縮率を求める。更にそ

れらの比である収縮比を求める。

$$\text{横方向の収縮率} = \frac{\text{横方向の収縮率} - \text{横方向の収縮率}}{\text{横方向の収縮率}} \times 100$$

横方向の収縮率は、上式に準ずる。

$$\text{収縮比} = \frac{\text{横方向の収縮率}}{\text{横方向の収縮率}}$$

実施例1

製造例1で得られた顔料1部とステアリン酸亜鉛1部とから成るドライカラーを高密度ポリエチレン(MI 6、密度0.970 g/cm<sup>3</sup>)1000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、変形度等を測定した。結果を表一に示す。

比較例1-a

製造例1で顔料として使用した比表面積6.8 m<sup>2</sup>/gの顔料を用いる場合は実施例1と同様にして板状の成形品を成

形し、変形度等を測定した。結果を表一に示す。

比較例1-b

実施例1の顔料と同一化学構造を有する比表面積2.5

m<sup>2</sup>/gの市販顔料を用いる場合は実施例1と同様にして板

状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表一に示す。

表一

	変形度 (mm)	横の収縮率 (%)	横の収縮率 (%)	収縮比
実施例1	0	21.8	19.8	1.10
比較例1-a	4.5	32.4	14.0	2.32
比較例1-b	3.7	26.8	18.2	1.45
ポリエチレン(無色) #	0	23.9	22.1	1.08

(#実施例1と同じ条件で板状の成形品を成形)

実施例2

製造例2で得られた顔料1部とステアリン酸亜鉛1部か

ら成るドライカラーを高密度ポリエチレン(MI 6、密度0.970 g/cm<sup>3</sup>)1000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状成形品に成形し、その変形度等を測定した。結果を表二に示す。

比較例2-a

製造例2で顔料として使用した比表面積5.4 m<sup>2</sup>/gの顔料を用いる場合は実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、その変形度等を測定した。結果を表二に示す。

比較例2-b

実施例2の顔料と同一化学構造を有する比表面積2.9 m<sup>2</sup>/gの市販顔料を用いる場合は実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表二に示す。

表一II

	変形度 (mm)	板の収縮率 (%)	板の収縮率 (%)	収縮比
実施例2	0	2.41	2.11	1.14
比較例2-a	3.5	2.73	1.83	1.49
比較例2-b	3.1	2.72	1.97	1.38
ポリエチレン (無着色)※	0	2.59	2.21	1.08

(※実施例2と同様に板状の成形品を成形)

実施例3

実施例3で得られた顔料1部とステアリン酸鉱1部から成るドライカラーを高密度ポリエチレン(MI 6, 密度 0.970 g/cm<sup>3</sup>)1,000部とドライフレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、その変形度等を測定した。結果を表一IIIに示す。

比較例3-a

製造例3で原料として使用した汎用面積4.2 m<sup>2</sup>/gの鉱

## 特開昭57-155242(5)

料を用いるほかは実施例3と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表一IIIに示す。

比較例3-b

製造例3の顔料と同一化学構造を有する比表面積3.9 m<sup>2</sup>/gの市販鉱料を用いるほかは実施例3と同様にして板状の成形品を成形し、その変形度等を測定した。結果を表一IIIに示す。

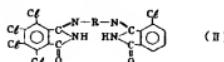
表一III

	変形度 (mm)	板の収縮率 (%)	板の収縮率 (%)	収縮比
実施例3	0	2.23	2.01	1.11
比較例3-a	5.7	2.69	1.82	1.48
比較例3-b	4.2	3.17	1.52	2.12
ポリエチレン (無着色)※	0	2.59	2.21	1.08

(※実施例3と同様の板状の成形品を成形)

実施例4-1B

一般式(II)で示されるイソイソドリノン鉱料のRが製IVに示される基である種々の鉱料について、顔料1部と実施例1と同様に方法で処理を施し、得られた顔料1部と実施例1と同様にステアリン酸鉱1部と混合してドライカレーとした。これを高密度ポリエチレン(MI 6, 密度 0.970 g/cm<sup>3</sup>)1,000部とドライフレンドし、このフレンド物を射出成形機で板状の着色成形品K成形し、その変形度、収縮率、収縮比を測定した。それぞれの鉱料の色相と測定結果を表一IVに示す。



## 表-IV

実験例No	R	色相	掌形度(mm)	縦方向の吸収率	横方向の吸収率	吸収比
4		褐色	0	2.15	1.92	1.11
5		青灰黃	0	2.14	2.11	1.14
6		灰色	0	2.40	2.08	1.15
7		混色	0	2.12	1.95	1.10
8		黃	2	2.40	2.03	1.18
9		赤灰黃	0	2.34	2.03	1.15
10		橙色	0	2.32	2.07	1.12
11		緑色	0	2.56	2.15	1.10
12		赤色	1	2.20	1.95	1.15
13		緑色	0	2.14	1.91	1.12
14		赤灰黃	0	2.20	2.02	1.09
15		青灰黃	0	2.08	1.95	1.08
16		黃	0	2.40	2.08	1.15
17		赤灰黃	0	2.24	2.00	1.12
18		赤灰黃	0	2.25	2.06	1.09